

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/014212 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 5/00**,  
C08L 67/02 // (C08K 5/00, 5/17, 5:5313)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/08317**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
101 37 930.7 7. August 2001 (07.08.2001) **DE**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ENGELMANN, Jochen** [DE/DE]; Bildgasse 2, 67434 Neustadt (DE).  
**WARTIG, Detlev** [DE/DE]; Mannheimer Strasse 85, 68723 Schwetzingen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: **HALOGEN-FREE FLAMEPROOF POLYESTER**

(54) Bezeichnung: **HALOGENFREIE FLAMMGESCHÜTZTE POLYESTER**

(57) **Abstract:** The invention relates to thermoplastic moulding materials containing A) between 20 and 97 wt. % of a thermoplastic polyester; B) between 1 and 40 wt. % of a phosphinic acid salt and/or a diphosphinic acid salt and/or the polymers thereof, constituent B) having an average particle size (value  $d_{50}$ ) which is smaller than 10  $\mu\text{m}$ ; C) between 1 and 30 wt. % of a nitrogenated flameproofing agent; D) between 0 and 5 wt. % of at least one ester or amide of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids having between 10 and 40 C atoms and aliphatic saturated alcohols or amines having between 2 and 40 C atoms; and E) between 0 and 60 wt. % of other additives. The total weight percent of constituents A) to E) amounts to 100 %.

(57) **Zusammenfassung:** Thermoplastische Formmassen enthaltend A) 20 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters B) 1 bis 40 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes und/oder eines Di-phosphinsäuresalzes und/oder deren Polymere, wobei Komponente B) eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) kleiner 10  $\mu\text{m}$  aufweist, C) 1 bis 30 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Flammenschutzmittels, D) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen, E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

WO 03/014212 A1

## Halogenfreie flammgeschützte Polyester

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 20 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters

10 B) 1 bis 40 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes und/oder eines Di-phosphinsäuresalzes und/oder deren Polymere, wobei Komponente B) eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) kleiner 10  $\mu\text{m}$  aufweist,

15 C) 1 bis 30 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Flammenschutzmittels,

D) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen

20 E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis E) 25 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.

30

Polyesterformmassen, die mit einem P-haltigen Flammenschutzmittel in Kombination mit einem Melaminderivat flammgeschützt sind, sind bekannt.

35 Aus der EP-A 932 643 ist beispielsweise die Kombination von Calciumphosphinaten mit Melamincyanurat als Flammenschutzmittel für Polyester bekannt.

Die meisten Phosphinate sind gut wasserlöslich, so daß sich bei 40 Lagerung der Polyester-Formmassen in feuchtem Klima auf dem Formteil ein weißer Belag bildet bzw. sich bei Metallkontakten (Cu, Messing, Zn) deutliche Korrosionsspuren zeigen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, 45 halogenfrei flammgeschützte Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, die bei verschiedensten Lagerbedingungen (Wärmelagerung, Feuchtlagerung etc.) von Granulat bzw. Formteilen keine

## 2

Verfärbungen bzw. keine oder nur äußerst geringfügige Migration von Additiven zeigen.

Weiterhin soll die Korrosion an Metalloberflächen, die bei den 5 verschiedenen Klimabedingungen in direktem Kontakt mit der Polymermatrix stehen, weitestgehend minimiert werden.

Darüber hinaus wird ein ausgeglichenes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Flammenschutz (UL 94 V0 bis 1,6 mm), mechanischer, ther- 10 mischer und elektrischer Eigenschaften sowie bezüglich der Verarbeitbarkeit angestrebt.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

15

Herkömmliches kommerzielles Phosphinat fällt je nach Herstellungsbedingungen beim Fällprozess in Teilchengrößen von  $d_{50} = 25 - 150 \mu\text{m}$  an. Zur Lösung der oben beschriebenen Aufgabe wurde das Phosphinat fein gemahlen ( $d_{50} = 2 - 10 \mu\text{m}$ ). Es wurde überraschen- 20 derweise gefunden, daß beim Einsatz des feinteiligen Phosphinats eine deutliche Verringerung der Migration und der Kontaktkorrosion an Metallen zu beobachten ist. Die übrigen Materialeigenschaften werden dabei teilweise leicht verbessert (Mechanik), aber in keinem Fall nachteilig beeinflusst.

25

Feinteiliges Phosphinat hat jedoch bei der Verarbeitung den Nachteil, daß es zu Verklumpung und zu Verbackungen an Gefäßwänden neigt. Dies bringt einen erheblichen Mehraufwand bei der Handhabung dieses Pulvers mit sich, z.B. beim Dosieren des Pulvers in 30 die Polymerschmelze.

Der vorliegenden Erfindung lag daher weiterhin als Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen zu finden, welches u.a. eine einfache 35 chere Verarbeitung der einzelnen Komponenten, insbesondere des Phosphinsäuresalzes ermöglicht.

Demgemäß wurden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß man die 40 zerkleinerte Komponente B) mit C) vorab mischt oder B) und C) vorab mischt sowie gemeinsam zerkleinert und anschließend mit den übrigen Komponenten A sowie gegebenenfalls D und/oder E mischt, in der Schmelze homogenisiert, austrägt sowie abkühlt und granuliert.

45

Überraschenderweise ergibt sich eine deutlich verbesserte Rieselfähigkeit (keine Verklumpungen) des Gemisches. Bevorzugt ist dabei, die beiden Flammenschutzmittel, die im Compound beide mit etwa gleicher Teilchengröße vorliegen sollen, vor dem Mahlen zu mischen. Darüber hinaus liegen die beiden Substanzen dann auch in einer homogenen Mischung vor, was zu einer sehr gleichmäßigen Verteilung der Additive im Compound und damit zu verbesserten Eigenschaften führt.

- 10 Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 20 bis 98, bevorzugt 30 bis 97 und insbesondere 30 bis 89 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen  
15 Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate insbesondere mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.  
20

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch  
25 Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden  
30 Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure,  
35 Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren  
40 ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Dirole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-  
diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclo-  
45 hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

- Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.
- 10 Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.
- 15 Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.
- 20 Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).
- 30 Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 35
- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder 40 Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
  - 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem 45 dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die

5 Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm,

10 vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung

15 beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

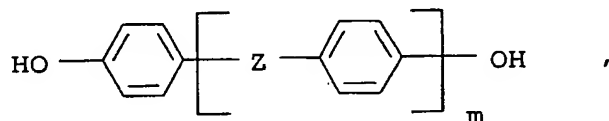
20

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 %

25 Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel

30



35 in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch

40 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

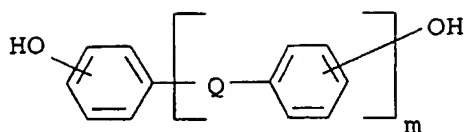
45 Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

- Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
Di-(hydroxyphenyl)ether,  
Di-(hydroxyphenyl)keton,  
di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
5  $\alpha, \alpha'$ -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol  
Resorcin und  
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte  
Derivate genannt.
- 10 Von diesen werden
- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
15  $\alpha, \alpha'$ -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und  
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,  
  
sowie insbesondere
- 20 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan  
2,2-Di-(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,  
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
25 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan  
  
oder deren Mischungen bevorzugt.
- 30 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-  
terephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese  
enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylentereph-  
thalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.
- 35 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie  
Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an  
sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014,  
beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte  
erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).
- 40 Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbo-  
nate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind  
beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen  
Formel
- 45

7



5

worin Q eine Einfachbindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen-, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyliden-, eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylidengruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

10

Die Diphenole können an den Phenyleneinheiten auch Substituenten haben wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy.

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon,

15 Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-tri-  
20 methylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

25

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen

30 mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten  $\eta_{rel}$  von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

35

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

40

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine  
45 entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.



(Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butyl-  
5 phenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-  
butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder  
Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsub-  
stituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Bu-  
tylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-hep-  
10 tyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung  
bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen,  
halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien  
15 Verzweignern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten  
ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus  
der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasen-  
grenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der  
Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten  
20 an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne  
vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercar-  
bonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureein-  
25 heiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei  
der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an  
dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

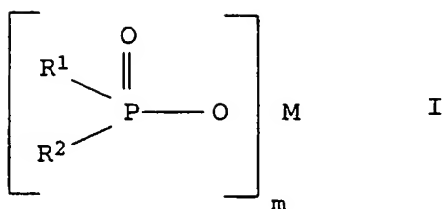
Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Mono-  
30 mereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden.  
Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der  
Firma Bayer erhältlich.

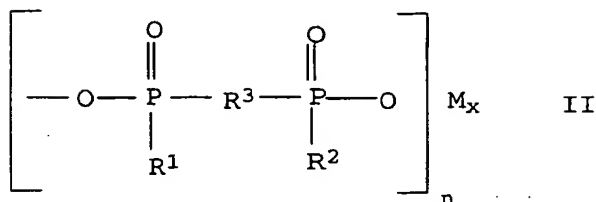
35 Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1  
bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%  
eines Phosphinsäuresalzes und/oder eines Diphosphinsäuresalzes  
und/oder deren Polymere, wobei die Komponente B) eine mittlere  
40 Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) kleiner 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner 7  $\mu\text{m}$   
aufweist. Bevorzugte Komponenten B) sind Phosphinsäuresalze der  
Formel I und/oder Diphosphinsäuresalze der Formel II und/oder  
deren Polymere

9

5



10



15 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20  $\text{R}^1, \text{R}^2$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl, der gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe enthält, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phenyl; wobei bevorzugt mindestens ein Rest  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$ , insbesondere  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist;

25  $\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, z.B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen; Arylen, z.B. Phenylen, Naphthylen; Alkylarylen, z.B. Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butyl-phenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen, tert.-Butyl-naphthylen; Arylalkylen, z.B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;

30

35  $\text{M}$  ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor;

$m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3;

$n$  eine ganze Zahl von 1 und 3 und

40  $x$  1 oder 2.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist, wobei  $\text{M}$  vorzugsweise Ca, Zn oder Al ist und Calciumphosphinat als Verbindung ganz besonders bevorzugt  
45 ist.

## 10

Derartige Produkte sind im Handel z.B. als Calciumphosphinat erhältlich.

Geeignete Salze der Formel I oder II, in denen nur ein Rest  $R^1$  oder  $R^2$  Wasserstoff bedeutet, sind z.B. Salze der Phenylphosphinsäure, wobei deren Na- und/oder Ca-Salze bevorzugt sind.

Weiterhin bevorzugte Salze weisen einen hydroxylgruppenhaltigen Alkylrest  $R^1$  und/oder  $R^2$  auf. Diese sind beispielsweise durch Hydroxymethylierung erhältlich. Bevorzugte Verbindungen sind Ca, Zn und Al-Salze.

Die mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) der Komponente B) ist kleiner 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner 7  $\mu\text{m}$  und insbesondere kleiner 5  $\mu\text{m}$ .

Unter einem  $d_{50}$ -Wert versteht der Fachmann in der Regel den Teilchengrößenwert, bei welchem 50 % der Teilchen eine kleinere Teilchengröße aufweisen und 50 % eine größere Teilchengröße aufweisen.

Der  $d_{10}$ -Wert ist vorzugsweise kleiner 4  $\mu\text{m}$ , insbesondere 3  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt kleiner 2  $\mu\text{m}$ .

Bevorzugte  $d_{90}$ -Werte sind kleiner 40  $\mu\text{m}$  und insbesondere kleiner 30  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt kleiner 20  $\mu\text{m}$ .

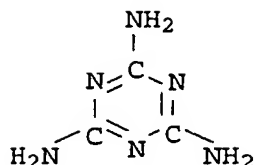
Die Teilchengrößen werden im allgemeinen mittels Laserbeugung bestimmt, bei Injektordrücken größer 2 bar, vorzugsweise größer 2,5 bar und einer Gasgeschwindigkeit größer 100 m/s, vorzugsweise größer 140 m/s.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Flammenschutzmittels enthalten.

Das gemäß der Erfindung (Komponente C) insbesondere bevorzugt geeignete Melamincyanurat ist ein Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel III) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure (Formeln IIIa und IIIb)

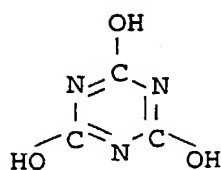
11

5



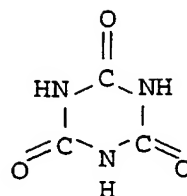
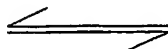
(III)

10



(IIIa)

Enolform



(IIIb)

Ketoform

15 Man erhält es z.B. durch Umsetzung von wäßrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 1,5 - 7  $\mu\text{m}$ .

20 Insbesondere bevorzugt sind Melaminverbindungen jeglicher Art. Geeignete Verbindungen (oft auch als Salze oder Addukte bezeichnet) sind Melaminborat, -oxalat, -phosphat prim., -phosphat sec. und -pyrophosphat sec., Neopentylglycolborsäuremelamin sowie polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr 56386-64-2).

25

Geeignete Guanidinsalze sind

	CAS-Nr.
G-carbonat	593-85-1
30 G-cyanurat prim.	70285-19-7
G-phosphat prim.	5423-22-3
G-phosphat sec.	5423-23-4
G-sulfat prim.	646-34-4
35 G-sulfat sec.	594-14-9
Pentaerythritborsäureguanidin	N.A.
Neopentylglycolborsäureguanidin	N.A.
Harnstoffphosphat grün	4861-19-2
40 Harnstoffcyanurat	57517-11-0
Ammelin	645-92-1
Ammelid	645-93-2
Melam	3576-88-3
45 Melem	1502-47-2
Melon	32518-77-7

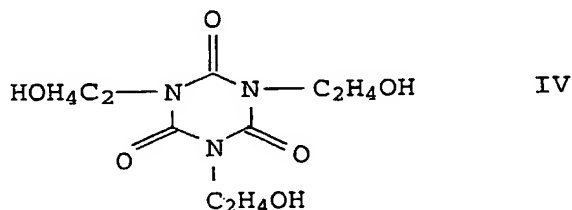
## 12

Unter Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl z.B. Benzoguanamin selbst und dessen Addukte bzw. Salze als auch die am Stickstoff substituierten Derivate und dessen Addukte bzw. Salze verstanden werden.

5

Weiterhin geeignet sind Ammoniumpolyphosphat  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  mit  $n$  ca. 200 bis 1000 bevorzugt 600 bis 800, und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) der Formel IV

10



15

oder dessen Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäuren  $\text{Ar}(\text{COOH})_m$ , welche gegebenenfalls in Mischung miteinander vorliegen können, wobei Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringsystem bedeutet und  $m$  2, 3 oder 4 ist.

20

Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, 1-Naphthoesäure, 2-Naphthoesäure, Naphthalindicarbonsäuren und Anthracencarbonsäuren.

25

Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylestern oder ihren Halogeniden gemäß den Verfahren der EP-A 584 567.

30

Derartige Umsetzungsprodukte stellen ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, welche auch vernetzt sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Bevorzugt werden Mischungen von THEIC und/

35

oder dessen Umsetzungsprodukte mit phosphorhaltigen Stickstoffverbindungen, insbesondere  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  oder Melaminpyrophosphat oder polymeres Melaminphosphat eingesetzt. Das Mischungsverhältnis z.B. von  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  zu THEIC beträgt vorzugsweise 90 bis 50 zu 10 bis 50, insbesondere 80 bis 50 zu 50 bis 20 Gew.-%, bezogen auf

40

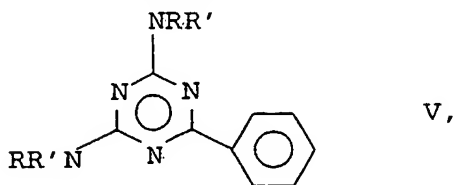
die Mischung derartiger Komponenten B).

45

13

Weiterhin geeignet sind Benzoguanamin-Verbindungen der Formel V

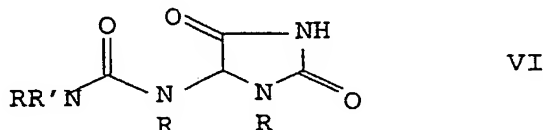
5



in der R,R' geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Wasserstoff bedeutet und insbesondere deren Addukte mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure.

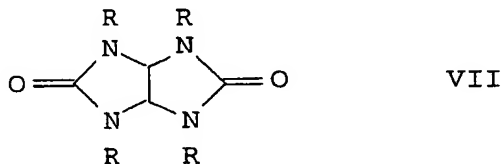
Bevorzugt sind ferner Allantoin-Verbindungen der Formel VI

15



wobei R,R' die in Formel V angegebene Bedeutung haben sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure sowie Glycolurile der Formel VII oder dessen Salze mit den obengenannten Säuren

25



in der R die in Formel V genannte Bedeutung hat.

30

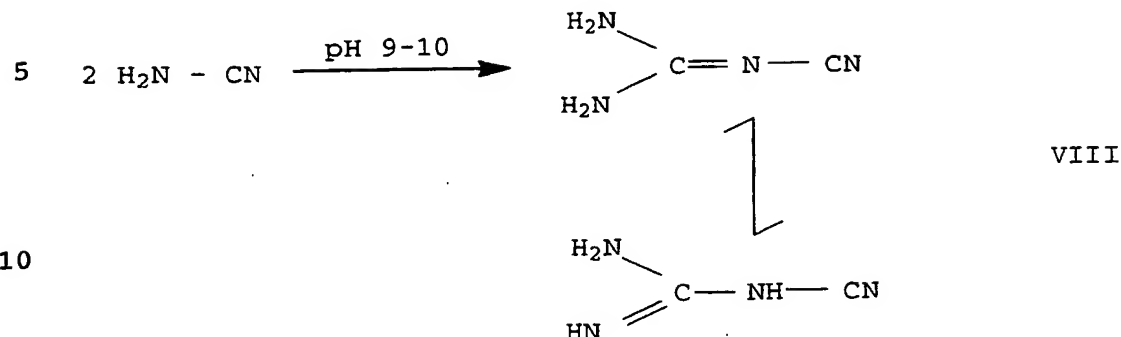
Geeignete Produkte sind im Handel oder gemäß DE-A 196 14 424 erhältlich.

Das gemäß der Erfindung verwendbare Cyanguanidin (Formel VIII) erhält man z.B. durch Umsetzung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) mit Kohlensäure, wobei das entstehende Cyanamid bei pH 9 bis 10 zu Cyanguanidin dimerisiert.

40

45

14



Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einem  
15 Schmelzpunkt von 209°C bis 211°C.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis  
5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% min-  
destens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter  
20 aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis  
22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen  
mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele sei-  
25 en Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Do-  
decandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure,  
Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis  
40 C-Atomen) genannt.

30 Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele  
für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylen-  
glykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei  
Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

35 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele  
hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexa-  
methyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und  
Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester  
oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintri-  
40 stearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerin-  
trilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetra-  
stearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder  
Ester mit Amid in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mi-  
45 schungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B), C) und D) sind.

5

Übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

10

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure-ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

15

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

20

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

25

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

30

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclocyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

35

40

45



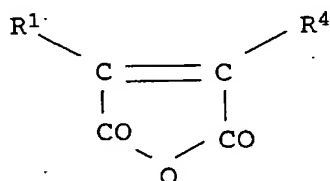
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

5

- Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

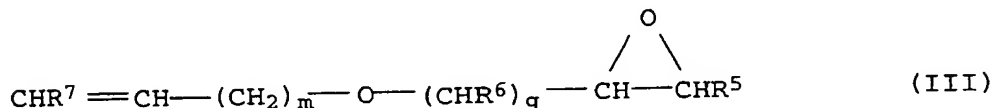


20

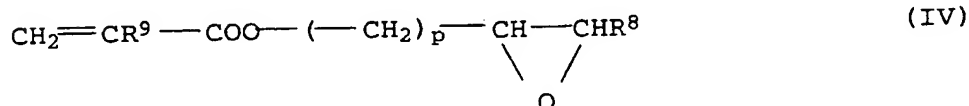


(II)

25



30



35

wobei  $R^1$  bis  $R^9$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 20,  $g$  eine ganze Zahl von 0 bis 10 und  $p$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

- 40 Vorzugsweise bedeuten die Reste  $R^1$  bis  $R^9$  Wasserstoff, wobei  $m$  für 0 oder 1 und  $g$  für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

- 45 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glyci-

dylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

- 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
- 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und
- 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

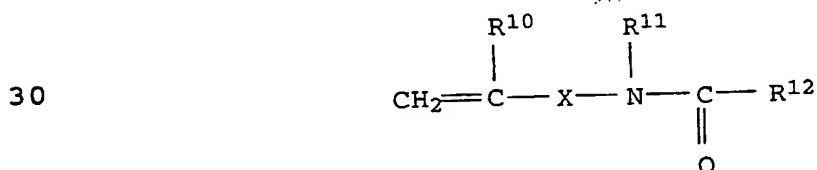
Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien

und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyl-  
ethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmetha-  
crylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymeri-  
siert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

$\text{R}^{10}$  Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,

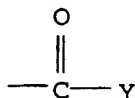
$\text{R}^{11}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

$\text{R}^{12}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe oder  $-\text{OR}^{13}$

## 19

R<sup>13</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

5 X eine chemische Bindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylengruppe oder



10

Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe.

15 Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-  
20 Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt  
25 sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

30 Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine  
35 reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen  
40 solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über  
45 chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

## 20

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

10 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

15 Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

20	Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
25	II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
30	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
35	V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

40 Diese Pfropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals  
45 Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich.

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung  
5 von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat-  
10 oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

15 Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

20 Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

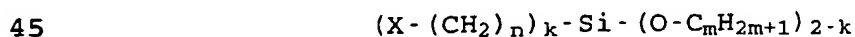
Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.  
25

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe E) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin,  
30 Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.

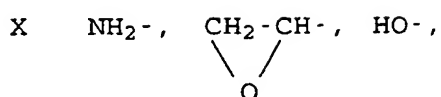
Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, 35 Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit  
40 mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- 5 n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4  
 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2  
 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan,  
 10 Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyl-  
 triethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als  
 Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05  
 15 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-%  
 (bezogen auf E) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

20 Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der  
 Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem  
 nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmi-  
 ger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein  
 L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevor-  
 25 zugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann  
 gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen  
 vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt  
 erforderlich.

30 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin,  
 Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen  
 Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren,  
 35 Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung  
 durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbe-  
 mittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichma-  
 cher usw. enthalten.

40 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren  
 sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochi-  
 none, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene  
 substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in  
 Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der  
 45 thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

5

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

10

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche verschieden von E) sind werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

20

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

30

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

35

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße  $d_{50}$  (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

45



Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

10

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise kann man die Komponenten B) und C) vorab mischen, im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 60°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, und anschließend mit den Komponenten A) sowie gegebenenfalls D und/oder E mischen, in der Schmelze homogenisieren, austragen sowie abkühlen und granulieren.

Hierbei kann ebenso Komponente C) gegebenenfalls vor dem Mischen separat zerkleinert werden. Die Teilchengrößen entsprechen vorzugsweise den  $d_{50}$ -Werten, gegebenenfalls auch den  $d_{10}$  und/oder  $d_{90}$ -Werten der Komponente B).

In einer weiteren besonderen Ausführungsform mischt man die Komponenten B) und C) vorab und zerkleinert diese gemeinsam und mischt diese anschließend wie vorstehend beschrieben mit den übrigen Komponenten.

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis C) sowie gegebenenfalls D) und übliche Zusatzstoffe E) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

35

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine geringere Migrationsneigung und gute Flammseigenschaften aus.

Die Metallkorrosion ist zusätzlich minimiert und die mechanischen Eigenschaften bleiben erhalten.

Insbesondere ist die Verarbeitung der einzelnen Komponenten (ohne Verklumpung oder Verbackung) vereinfacht.

45

## 25

Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich. Diese Anwendungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

## Beispiele

10 Komponente A: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4520 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C, enthaltend 0,7 Gew.-% Pentaerythrittrastearat (Komponente D), bezogen  
15 auf 100 Gew.-% A).

Komponente B:  $\text{Ca} (\text{H}_2 \text{PO}_2)_2$

Komponente C: Melamincyanurat

20

Komponente E: Schnittglasfasern mit einer mittleren Dicke von 10  $\mu\text{m}$

## Herstellung der Formmassen

25

Das Ca-Phosphinat wurde vermahlen und die Teilchengröße durch Laserbeugung mit einem Malvern 2600 (Injektordruck 3,5 bar; Gasgeschwindigkeit 172 m/s) ermittelt. Die Mischung mit Melamincyanurat für Beispiel 6 erfolgte nach dem Mahlen in einem Misch-  
30 scher. Für Beispiel 7 wurde das Melamincyanurat C) und das Ca-Phosphinat B) ungemahlen ( $d_{50} > 100 \mu\text{m}$ ) gemischt und danach gemeinsam auf eine Teilchengröße  $d_{50} = 4 \mu\text{m}$  gemahlen.

Die Komponenten A) bis E) wurden ausschließlich auf einem Zweisechneckenextruder bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

Die Brandtests wurden nach der üblichen Konditionierung gemäß  
40 UL-94-Vorschrift, die Mechanik-Prüfungen gemäß ISO 527-2 bzw. ISO 179/1eU durchgeführt. Die CTI Messungen erfolgten nach IEC 112 mit der Testlösung A.

Die Migration wurde über 20 Tage durch Lagerung bei 100 % rel. Luftfeuchte (12 h bei 23°C), 12 h bei 40°C) bestimmt. Es wurden  
45 64 g Spritzgußformteile (Brandstäbe 3,2 mm Dicke) eingewogen. Über an der Formteiloberfläche kondensierte Feuchtigkeit wird das

## 26

austretende Phosphinat in 50 ml Wasser ausgewaschen. Die P-Konzentration im Wasser wird mittels Atomemmissionsspektroskopie analysiert. Die Kontaktkorrosion wurde unter identischen Lagerbedingungen untersucht, wobei die Metallplättchen aus Cu, Zn und 5 Messing (40\*40\*1 mm<sup>3</sup>) jeweils zur Hälfte in Granulat eintauchten und die andere Hälfte somit dem Gasraum über dem Granulat ausgesetzt war.

Die Zusammensetzung der Formmassen entsprach 50 Gew.-% Poly-10 butylenterephthalat, 15 Gew.-% Ca-Phosphinat mit der jeweilig angegebenen Teilchengröße, 10 Gew.-% Melamincyanurat ( $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) und 25 Gew.-% Schnittglasfaser mit einer mittleren Dicke von 10  $\mu\text{m}$ .

15 Die erfindungsgemäßen Verfahrensweisen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

	Prüfvor- schrift	Einheit	Beispiele						
			1	2	3	4	5*	6	7
Zugabe MC/Calciumphosphinat			getrennt	getrennt	getrennt	getrennt	getrennt	Mischung nach Mahlen	Mischung vor Mahlen
Teilchengrößen des Calciumphosphinats B)									
d <sub>10</sub>		µm	2	2	2	3	6	2,5	1
d <sub>50</sub>		µm	2,1	4	6	9	25	4	4
d <sub>90</sub>		µm	2,3	8	12	27	100	9	7
Zug-E-Modul	ISO 527-2	MPa	11400	11300	11500	11600	11800	11600	11600
Streckspannung, Bruchspannung	ISO 527-2	MPa	109	111	109	110	106	110	113
Charpy-Schlagzähigkeit 23°C	ISO 179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	41	44	40	41	39	43	45
Prüfung nach UL-94-Standard bei d = 1,6 mm	UL 94	Klasse	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
Kriechwegbildung CTI, Probelösung A	IEC 112	V	600	600	600	600	600	600	600

Beispiele									
	Prüfvor- schrift	Einheit	1	2	3	4	5*	6	7
Migration		mg/l	15	15	41	47	110	17	13
Kontaktkorrosion an Cu, Zn und Messing			++	++	+	0	-	++	++

++ sehr geringe Kontaktkorrosion  
 + geringe Kontaktkorrosion  
 0 mäßige Kontaktkorrosion  
 - deutliche Kontaktkorrosion  
 -- sehr starke Kontaktkorrosion

## Patentansprüche

## 1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5

A) 20 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters

10

B) 1 bis 40 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes und/oder eines Diphosphinsäuresalzes und/oder deren Polymere, wobei Komponente B) eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) kleiner 10  $\mu\text{m}$  aufweist,

15

C) 1 bis 30 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Flammenschutzmittels,

20

D) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen

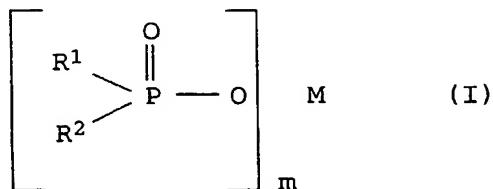
E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

25

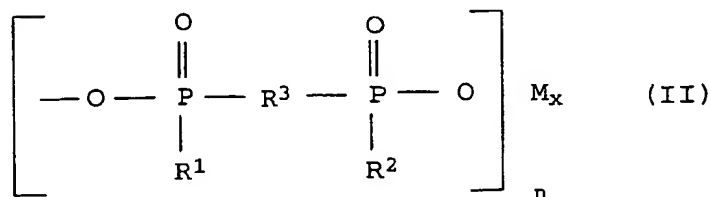
## 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend eines Phosphinsäuresalzes der Formel I und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel II und/oder deren Polymere

30



35

40



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45

- $R^1$ ,  $R^2$  ein linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylrest, der gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe enthält, Phenylrest, Wasserstoff,
- 5  $R^3$  ein linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylenrest, Arylen-, Alkylarylen- oder Arylalkylenrest,
- $M$  Erdalkali-, Alkalimetall, Zn, Al, Fe, Bor,
- 10  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3,
- $n$  eine ganze Zahl von 1 und 3,
- $x$  1 oder 2.
- 15 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) eine mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  von kleiner 7  $\mu m$  aufweist.
- 20 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B) einen  $d_{10}$ -Wert kleiner 4  $\mu m$  aufweist.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B) einen  $d_{90}$ -Wert kleiner 40  $\mu m$  aufweist.
- 25 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente C) aus Melaminverbindungen aufgebaut ist.
- 30 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeutet und  $M$  für Calcium oder Aluminium in den allgemeinen Formeln I und II steht.
8. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man 35 die Komponenten B) und C) vorab mischt und anschließend mit den Komponenten A) sowie gegebenenfalls D) und/oder E) mischt, in der Schmelze homogenisiert, austrägt sowie abkühlt und granuliert.
- 40 9. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente B) und C) vorab mischt und gemeinsam zerkleinert sowie anschließend mit den anderen Komponenten mischt.
- 45

## 31

10. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

5 11. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder gemäß den Verfahrensbedingungen der Ansprüche 8 und/oder 9.

10

15

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/08317

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/00 C08L67/02 //(C08K5/00,5:17,5:5313)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 919 591 A (POLYPLASTICS CO) 2 June 1999 (1999-06-02) claims 1,7,9	1-11
A	DE 199 33 901 A (CLARIANT GMBH) 1 February 2001 (2001-02-01) page 5, line 23,24 claims 1,12,15	1-11
A	DE 199 04 814 A (BASF AG) 10 August 2000 (2000-08-10) claims 1,4,7	1-11
A	DE 198 20 398 A (BASF AG) 11 November 1999 (1999-11-11) claims 1,3,6,10	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2002

Date of mailing of the international search report

05/12/2002

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08317

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 780 534 A (KLEINER HANS-JERG ET AL)  14 July 1998 (1998-07-14)  example 1.2</p> <p>-----</p>	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08317

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0919591	A	02-06-1999	EP 0919591 A1	02-06-1999
			US 6433045 B1	13-08-2002
			CN 1229422 T	22-09-1999
			WO 9856857 A1	17-12-1998
			JP 11060924 A	05-03-1999
DE 19933901	A	01-02-2001	DE 19933901 A1	01-02-2001
			EP 1070754 A2	24-01-2001
			JP 2001072978 A	21-03-2001
			US 6255371 B1	03-07-2001
DE 19904814	A	10-08-2000	DE 19904814 A1	10-08-2000
DE 19820398	A	11-11-1999	DE 19820398 A1	11-11-1999
			WO 9957187 A1	11-11-1999
			EP 1084181 A1	21-03-2001
			JP 2002513831 T	14-05-2002
US 5780534	A	14-07-1998	DE 4430932 A1	07-03-1996
			US 6013707 A	11-01-2000
			DE 59508190 D1	25-05-2000
			EP 0699708 A2	06-03-1996
			EP 0941996 A2	15-09-1999
			JP 8073720 A	19-03-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08317

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K5/00 C08L67/02 //(C08K5/00,5:17,5:5313)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 919 591 A (POLYPLASTICS CO) 2. Juni 1999 (1999-06-02) Ansprüche 1,7,9	1-11
A	DE 199 33 901 A (CLARIANT GMBH) 1. Februar 2001 (2001-02-01) Seite 5, Zeile 23,24 Ansprüche 1,12,15	1-11
A	DE 199 04 814 A (BASF AG) 10. August 2000 (2000-08-10) Ansprüche 1,4,7	1-11
A	DE 198 20 398 A (BASF AG) 11. November 1999 (1999-11-11) Ansprüche 1,3,6,10	1-11
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08317

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 780 534 A (KLEINER HANS-JERG ET AL)  14. Juli 1998 (1998-07-14)  Beispiel 1.2</p> <p>-----</p>	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08317

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0919591	A	02-06-1999	EP	0919591 A1	02-06-1999
			US	6433045 B1	13-08-2002
			CN	1229422 T	22-09-1999
			WO	9856857 A1	17-12-1998
			JP	11060924 A	05-03-1999
DE 19933901	A	01-02-2001	DE	19933901 A1	01-02-2001
			EP	1070754 A2	24-01-2001
			JP	2001072978 A	21-03-2001
			US	6255371 B1	03-07-2001
DE 19904814	A	10-08-2000	DE	19904814 A1	10-08-2000
DE 19820398	A	11-11-1999	DE	19820398 A1	11-11-1999
			WO	9957187 A1	11-11-1999
			EP	1084181 A1	21-03-2001
			JP	2002513831 T	14-05-2002
US 5780534	A	14-07-1998	DE	4430932 A1	07-03-1996
			US	6013707 A	11-01-2000
			DE	59508190 D1	25-05-2000
			EP	0699708 A2	06-03-1996
			EP	0941996 A2	15-09-1999
			JP	8073720 A	19-03-1996